

517,375

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 12 月 24 日 (24.12.2003)

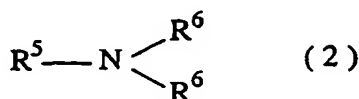
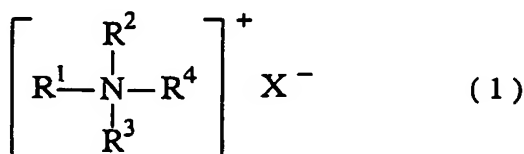
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/105792 A1

- (51) 国際特許分類: A61K 7/06, 7/075, 7/08 (JP). 佐藤 央子 (SATO, Nakako) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県 和歌山市 湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/05920
- (22) 国際出願日: 2002 年 6 月 13 日 (13.06.2002) (74) 代理人: 古谷 馨, 外 (FURUYA, Kaoru et al.); 〒103-0007 東京都 中央区 日本橋浜町 2-1 7-8 浜町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 花王株式会社 (KAO CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8210 東京都 中央区 日本橋茅場町一丁目 1 4 番 1 0 号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 花田 洋子 (HANADA, Yoko) [JP/JP]; 〒640-8580 和歌山県 和歌山市 湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内 Wakayama
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COSMETIC HAIR PREPARATION

(54) 発明の名称: 毛髪化粧料



(57) Abstract: A cosmetic hair preparation which is effective in preventing the hair from creaking during rinsing in a water stream, and in improving the flexibility and smoothness of the hair being rinsed and which thereby prevents the hair from being damaged by hair entanglement during rinsing. It contains an organopolysiloxane having an amino-modified organopolysiloxane chain and a polyoxyalkylene chain and at least one cationic surfactant selected among compounds represented by the general formulae (1) and (2). [In the formulae, at least one of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>4</sup> represents alkyl having 8 to 35 carbon atoms in total, etc. and the remainder represent C<sub>1-5</sub> alkyl or hydroxyalkyl, etc.; X<sup>-</sup> represents a halogen ion or organic anion; R<sup>5</sup> represents alkyl having 8 to 35 carbon atoms in total, etc.; and R<sup>6</sup> represents C<sub>1-22</sub> alkyl, etc.]

[続葉有]

Best Available Copy

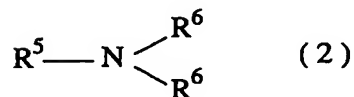
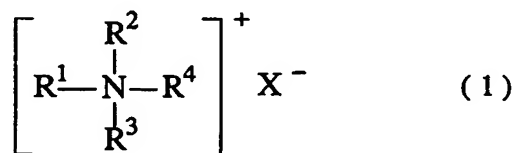


WO 03/105792 A1



## (57) 要約:

濯ぎ時、水流中での毛髪のかしき感を抑制し、柔軟性や平滑性を向上させることで、濯ぎ時の毛髪のかしきによる損傷を予防することができる毛髪化粧料の提供し、アミノ変性オルガノポリシロキサン鎖及びポリオキシアルキレン鎖を有するオルガノポリシロキサン、及び一般式(1)又は(2)で表される化合物群から選ばれる1種以上の陽イオン界面活性剤を含有する。



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は少なくとも1個は総炭素数8～35のアルキル基等、残余は炭素数1～5のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基等、 $\text{X}^-$ はハロゲンイオン又は有機アニオン、 $\text{R}^5$ は総炭素数8～35のアルキル基等、 $\text{R}^6$ は炭素数1～22のアルキル基等を示す。]

## 明細書

## 毛髪化粧料

## 発明の属する技術分野

本発明は、水流中での濯ぎ時の毛髪のきしみ感を抑制し、濯ぎ時の毛髪の柔軟性や平滑性を向上させるのに有用な毛髪化粧料に関する。

## 従来技術

毛髪化粧料は、洗髪時、濯ぎ時、ウェット時及び乾燥後の各段階に応じて、求められる性能が異なっている。特に、濯ぎ時の柔軟性や平滑性の改善や、きしみを抑制することが強く求められている。

従来、濯ぎ時の平滑性を向上させるのに、陽イオン界面活性剤や、カチオン性ポリマー等のカチオン化合物、油剤、シリコン等が用いられてきたが、陽イオン界面活性剤やカチオン性ポリマーでは、水中でのきしみ感抑制には限界があり、柔軟性や平滑性も弱い。油剤には水流中のきしみ感抑制は難しく、ジメチルポリシロキサンは、水流中でのきしみ感抑制能、及び柔軟性と平滑性の付与能はないと言える。シリコンのうち、ポリエーテル変性シリコンは、柔軟感が弱く、きしみ感抑制能と平滑性は持続性が無い。アミノ変性シリコンは、持続的な柔軟感を付与できるが、水流中での強いゴムを触れているようなきしみ感があり、柔軟感を打ち消してしまっていた。

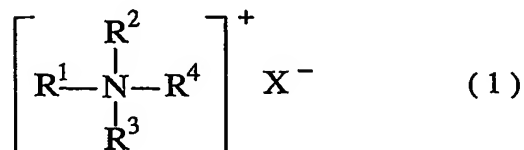
## 発明の開示

本発明の課題は、濯ぎ時、水流中での毛髪のきしみ感を抑制し、柔軟性や平滑性を向上させることで、濯ぎ時の毛髪の絡みによる損傷を予防することができる毛髪化粧料を提供することにある。

本発明は、下記（Ａ）及び（Ｂ）成分を含有する毛髪化粧料である。

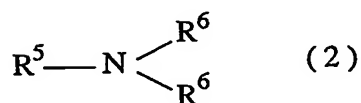
（Ａ）アミノ変性オルガノポリシロキサン鎖及びポリオキシアルキレン鎖を有する、オルガノポリシロキサン。

（Ｂ）一般式（１）又は（２）で表される化合物群から選ばれる１種以上の陽イオン界面活性剤。



[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は少なくとも１個は総炭素数 8～35 の、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}$

NH—、—OCO—もしくは—COO—で表される官能基で分断又は—OHで置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、あるいは脂肪族アシルオキシ（ポリエトキシ）エチル基を示し、残余は炭素数1～5のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、又は合計付加モル数10以下のポリオキシエチレン基を示す。X<sup>-</sup>はハロゲンイオン又は有機アニオンを示す。]

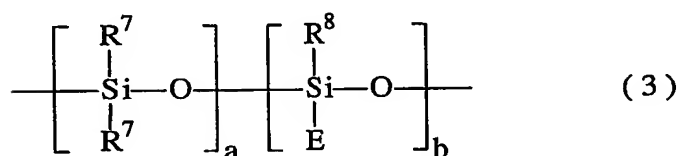


[式中、R<sup>5</sup>は総炭素数8～35の、—O—、—CONH—、—OCO—もしくは—COO—で表される官能基で分断又は—OHで置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。R<sup>6</sup>は炭素数1～22のアルキル基、アルケニル基又はヒドロキシアルキル基を示し、2個のR<sup>6</sup>は同一でも異なっても良い。]

#### 発明の詳細な説明

##### 〔(A) 成分〕

本発明で用いられる(A)成分中のアミノ変性オルガノポリシロキサン鎖は、一般式(3)で表される重合単位を有しているものが好ましい。



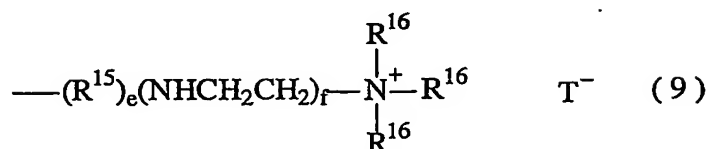
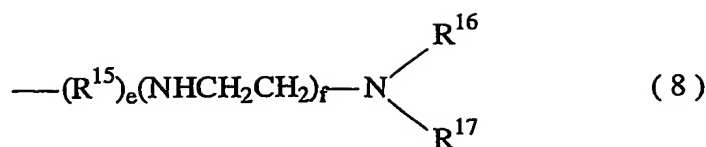
[式中、R<sup>7</sup>は、水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を示す。R<sup>8</sup>はR<sup>7</sup>又はEのいずれかを示す。Eは—R<sup>9</sup>—Z（ここでR<sup>9</sup>は直接結合手又は炭素数1～20の2価の炭化水素基を示し、Zは1～3級アミノ基含有基又はアンモニウム基含有基を示す。）で表される反応性官能基を示す。aは2以上の数を示す。bは1以上の数を示す。尚、複数個のR<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びEは同一でも異なっても良い。]

式(3)において、R<sup>7</sup>は、互いに独立して、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基もしくはフェニル基が好ましく、更にメチル基、エチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

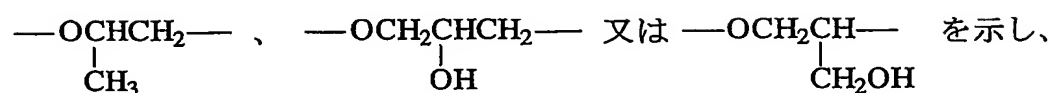
R<sup>9</sup>は、炭素数1～6の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等が挙げられ、より好ましくはトリメチレン基又はプロピレン基である。

a、bは、それぞれ重合単位の繰り返し数を示し、aは2～1000の数、bは1～50の数が好ましい。

Zは、一般式(8)又は(9)で表されるアミノ基含有基又はアンモニウム基含有基が好ましい。



[式中、 $\text{R}^{15}$ は $\text{---OCH}_2\text{CH}_2\text{---}$ 、

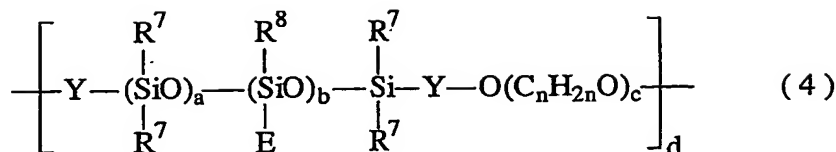


$\text{R}^{16}$ 及び $\text{R}^{17}$ は水素原子又は1価の炭化水素基を示し、それぞれの $\text{R}^{16}$ 及び $\text{R}^{17}$ は同一でも異なっても良い。 $e$ 及び $f$ は0～6の整数を示す。 $\text{T}^-$ はハロゲンイオン又は有機アニオンを示す。]

好ましいE基は、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH}_2$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---}(\text{CH}_2)_2\text{---NH}_2$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---}(\text{CH}_2)_2\text{---N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$ であり、さらに好ましくは、 $\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---NH---}(\text{CH}_2)_2\text{---NH}_2$ である。 $\text{T}^-$ の具体例としては、塩素、ヨウ素、臭素等のハロゲンイオン；メトサルフェート、エトサルフェート、メトフォスフェート、エトフォスフェート等の有機アニオンが挙げられる。アミノ変性オルガノポリシロキサン鎖の平均分子量は、250～10000が好ましい。

(A) 成分中のポリオキシアルキレン鎖は、同一又は異なって、炭素数1～5のアルキレン基の繰り返し構造からなることが好ましく、エチレン基及び／又はプロピレン基の繰り返し構造からなるポリマー鎖が更に好ましい。これらは、ブロック重合体、ランダム重合体等いずれの構造であってもよいが、ブロック重合体であることが好ましい。ポリオキシアルキレン鎖の平均分子量は、200～10000が好ましい。

(A) 成分としては、アミノ変性オルガノポリシロキサン鎖とポリオキシアルキレン鎖とのブロック共重合体が好ましく、一般式(4)で表される重合単位を有するブロック共重合体(以下ブロック共重合体(4)という)が更に好ましい。



[式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $E$ 、 $a$ 及び $b$ は前記と同じ意味を示す。 $n$ は2～10の数を示し、 $c$ 個の $n$ は同一でも異なっても良い。 $c$ は4以上の数を示す。 $d$ は2以上の数を示す。 $Y$ は炭素－珪素原子によって、隣接珪素原子に、酸素原子によってポリオキシアルキレンブロック鎖に結合している2価の有機基を示す。]

一般式(4)中、 $Y$ で表される2価の有機基の好ましい例は、アルキレン基又はアリーレン基であり、更に好ましくは炭素数1～12のアルキレン基又は炭素数6～12のアリーレン基であり、特に好ましい例は、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、 $n$ -ブチレン基又は $i$ -ブチレン基であり、最も好ましくは $n$ -ブチレン基又は $i$ -ブチレン基である。 $a$ は2～1000の数、 $b$ は1～50の数が好ましい。 $c$ は4～200の数が好ましく、 $d$ は2～100の数が好ましい。

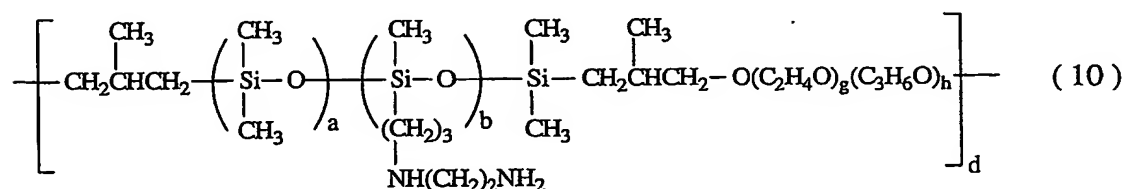
ブロック共重合体(4)中、シロキサンプロックの割合は、共重合体全体の好ましくは25～97重量%、さらに好ましくは35～90重量%、特に好ましくは50～80重量%であり、ブロック共重合体(4)は、少なくとも1200の平均分子量を有することが好ましい。

ここでシロキサンプロックとは、 $-[Si(R^7)_2-O]_a-$ 及び $-Si(R^7)_2-O-$ で表される、 $R^7$ 基を2個有するシロキサンのことをいい、シロキサンプロックの割合とは、シロキサンプロックの分子量と、ブロック共重合体(4)の分子量との比を、重量%で表わしたものをいう。

この範囲内であれば、ブロック共重合体(4)の化粧料中の溶解又は分散性がよく、また毛髪への残留性も高く好ましい。

尚、本明細書中の平均分子量は、すべてGPCを用いて、溶離液としてクロロホルムを、標準物質としてポリスチレンを用いた常法により測定された値である。

さらに好ましい例は、一般式(10)で表される重合単位を有するアミノ変性ポリシロキサンーポリオキシアルキレンブロック共重合体(以下ブロック共重合体(10)という)である。



[式中、 $a$ 、 $b$ 及び $d$ は前記と同じ意味を示す。 $g$ は4以上の数を示す。 $h$ は0～30の数を示す。]

式(10)において、好ましくは、 $a$ は2～1000の数、 $b$ は1～50の数、 $g$ は

4～200の数、dは2～100の数を示す。この例として、日本ユニカー（株）のFZ-3789を挙げることが出来る。

ブロック共重合体（10）中、シロキサンプロックの割合は、共重合体全体の好ましくは25～97重量%、さらに好ましくは35～90重量%、特に好ましくは50～80重量%であり、ブロック共重合体（10）は、少なくとも1200の平均分子量を有することが好ましい。

シロキサンプロックとは、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ 及び $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ で表される、ジメチル基を有するシロキサンのことをいい、シロキサンプロックの割合とは、シロキサンプロックの分子量と、ブロック共重合体（10）の分子量との比を、重量%で表わしたものをいう。

この範囲内であれば、ブロック共重合体（10）の化粧料中の溶解又は分散性がよく、また毛髪への残留性も高く好ましい。

本発明に用いられるブロック共重合体（4）及びブロック共重合体（10）を含む（A）成分の動粘度は、少なくとも $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上の粘度を有することが好ましく、 $100\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上が更に好ましく、 $1,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上が特に好ましく、 $5,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上が最も好ましい。また $1,000,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下が好ましく、 $100,000\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下が更に好ましい。この範囲内では、（A）成分の化粧料中の溶解又は分散性がよく、また毛髪への残留性も高く好ましい。

粘度の測定は、B型粘度計で、25℃の条件下、ローターNo. 2を6 rpm/1分で測定したものである。

本発明に用いられるブロック共重合体（4）及びブロック共重合体（10）を含む（A）成分のアミン当量は、 $300\text{ g/mol}$ 以上が好ましく、 $600\text{ g/mol}$ 以上が更に好ましい。また、 $10,000\text{ g/mol}$ 以下が好ましく、 $5,000\text{ g/mol}$ 以下が更に好ましく、 $2,500\text{ g/mol}$ 以下が特に好ましい。この範囲内では、（A）成分の化粧料中の溶解又は分散性がよく、またすすぎ時の毛髪のきしみ感を減少させ、柔らかさを向上させるため好ましい。

アミン当量（ $\text{g/mol}$ ）は、ポリマーのエタノール溶液を、濃度既知の塩酸で滴定することにより求めることができる。

これらの（A）成分は、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。本発明の毛髪化粧料中の（A）成分の含有量は、毛髪のきしみ感を抑制し、濯ぎ時の毛髪の柔軟性や平滑性を向上させ、また良好な使用感を得る観点から、好ましくは0.01～50重量%、さらに好ましくは0.1～20重量%、特に好ましくは0.1～10重量%、最も好ましくは0.1～5重量%である。

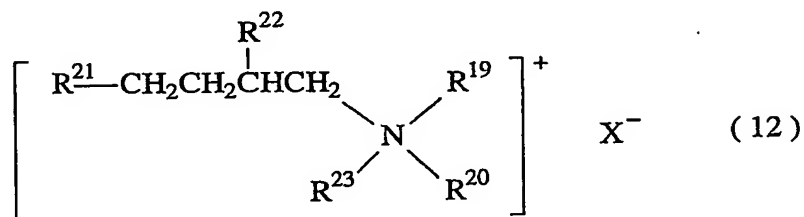
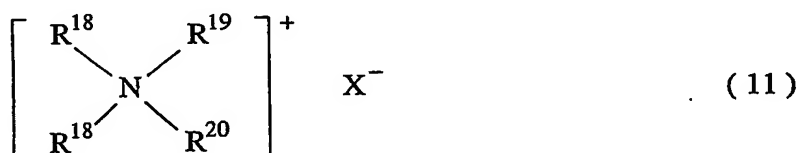
本発明で用いられる（A）成分は、例えば、特開平9-183854号に記載の方法で製造することができる。

#### 〔（B）成分〕

一般式（1）で表される化合物中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ のうち1、2又は3個が総炭素数8～35（更に好ましくは8～26）の、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ もしくは $-\text{COO}-$ で表される官能基で分断又は $-\text{OH}$ で置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、あるいは脂肪族アシルオキシ（ポリエトキシ）エチル基（以下長鎖の基という）であり、残余が炭素数1～5のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、又は合計付加モル数10以下のポリオキシエチレン基であること

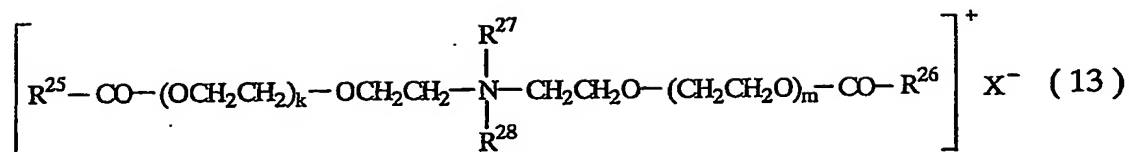
が好ましい。R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のうち1個が長鎖の基である化合物の例として、例えばステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ヒドロキシステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、カプリルトリメチルアンモニウムクロライド、ミリスチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリエチルアンモニウムブロマイド、ペヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、N-ステアリル-N, N, N-トリ（ポリオキシエチレン）アンモニウムクロライド（合計3モル付加）等が挙げられる。R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のうち2個が長鎖の基である化合物の例として、例えばジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジ牛脂アルキルジメチルアンモニウムブロマイド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジパルミチルメチルヒドロキシエチルアンモニウムメトサルフェート、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジイソステアリルジメチルアンモニウムメトサルフェート、ジ〔（2-ドデカノイルアミノ）エチル〕ジメチルアンモニウムクロライド、ジ〔（2-ステアロイルアミノ）プロピル〕ジメチルアンモニウムエトサルフェート等が挙げられる。R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のうち3個が長鎖の基である化合物の例として、例えばジオレイルモノステアリルメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルモノペヘニルメチルアンモニウムクロライド、トリオレイルメチルアンモニウムクロライド、トリステアリルメチルアンモニウムメトサルフェート等が挙げられる。

これら以外にも、式（11）又は（12）で表される分岐鎖第4級アンモニウム塩、式（13）で表される第4級アンモニウム塩が挙げられる。



〔式中、R<sup>18</sup>は（a）CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>i</sub>-CH(R<sup>24</sup>)-CH<sub>2</sub>-（式中、R<sup>24</sup>はメチル基又はエチル基を示し、iはアルキル基中の合計炭素数が8～16となる整数を示す）で表される分岐鎖アルキル基及び（b）CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>j</sub>-（jは7～15の整数を示す）で表される直鎖アルキル基の混合物で、その分岐鎖率（a）／（a）＋（b）が10～100モル％である基を示す。R<sup>19</sup>及びR<sup>20</sup>は炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。R<sup>21</sup>及びR<sup>22</sup>は炭素数2～12のアルキル基を示す。R<sup>23</sup>はR<sup>21</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(R<sup>22</sup>)-CH<sub>2</sub>-で表される基又は炭素数1～3のアルキル基を示す。X<sup>-</sup>は前記と同じ意味を示す。〕





[式中、 $\text{R}^{25}$ 及び $\text{R}^{26}$ はヒドロキシル基で置換されていてもよい炭素数8～22のアルキル基又はアルケニル基を示す。 $\text{R}^{27}$ 及び $\text{R}^{28}$ は炭素数1～3のアルキル基又は $-(\text{CH}_2)_p\text{C}(\text{H}_2\text{O})_p\text{H}$  ( $p$ は1～6の数を示す)を示す。 $k$ 及び $m$ は0～5の数を示す。 $\text{X}^-$ は前記と同じ意味を示す。]

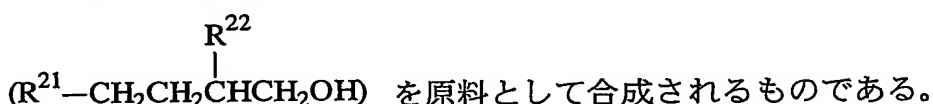
なお、これら第4級アンモニウム塩の対イオンである $\text{X}^-$ の具体例としては、塩素、ヨウ素、臭素等のハロゲンイオン；メトサルフェート、エトサルフェート、メトフوسفエート、エトフوسفエート等の有機アニオンが挙げられる。

これらのうち、式(11)で表される分岐鎖第4級アンモニウム塩は、例えば通常、炭素数8～16のオキソアルコールを原料として合成されるものであり、その例としては、オキソアルコールから導かれるアルキル基を有するジアルキルジメチルアンモニウム塩、ジアルキルメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩等が挙げられる。本発明においては、式(11)の $\text{R}^{18}$ の分岐鎖率が、通常10～100モル%のものが用いられるが、特に10～50モル%のものが好ましい。また、 $\text{R}^{18}$ の合計炭素数が8～16のものが用いられるが、一定の分布を持ったものが好ましく、特に、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{11}$ : 5モル%以下、 $\text{C}_{12}$ : 10～35モル%、 $\text{C}_{13}$ : 15～40モル%、 $\text{C}_{14}$ : 20～45モル%、 $\text{C}_{15}$ : 5～30モル%、 $\text{C}_{16}$ : 5モル%以下の分布を有するものが好ましい。

かかる分岐鎖第4級アンモニウム塩の具体例としては、炭素数8～16で分岐鎖率10～50モル%のアルキル基を有する、ジアルキルジメチルアンモニウムクロライドが挙げられる。

また、式(12)で表される分岐鎖第4級アンモニウム塩は通常、炭素数8～28のゲルベアルコール

この分岐鎖第4級アンモニウム塩のうち、好ましいものとしては、例えば炭素数8～28のゲルベアルコールから導かれるアルキル基を有するアルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、ジアルキルメチルヒドロキシエチルアンモニウム塩等が挙げられる。更に、これらのうちで特に好ましいものとしては、例えば2

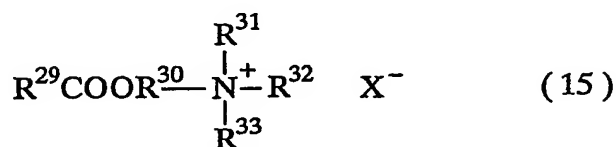
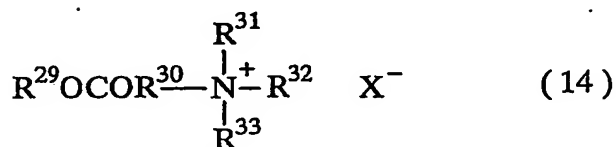


ーデシルテトラデシルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ドデシルヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジ-2-ヘキシルデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジ-2-オクチルドデシルジメチルアンモニウムクロライド等を挙げることができる。

式(13)で表される第4級アンモニウム塩としては、例えばWO 93/10748、WO 92/06899、WO 94/16677等に記載されているものが挙げられる。特に、式(13)中、 $\text{R}^{25}$ 及び $\text{R}^{26}$ がオレイル基又は炭素数12～18のアルキル基で、

R<sup>27</sup>がメチル基、R<sup>28</sup>が-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH、k及びmが0のものが好ましい。

さらに、-OCO-もしくは-COO-で表される官能基で分断されるアルキル基あるいはアルケニル基を有する第4級アンモニウム塩の好ましい例として、特開平2000-128740号公報又は特開平2000-143458号公報記載の式(14)又は(15)で表される第4級アンモニウム塩が挙げられる。



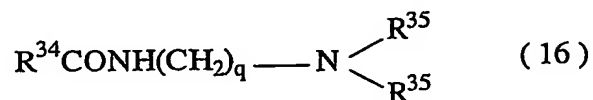
[式中、R<sup>29</sup>は炭素数7～37のアルキル基又はアルケニル基を示す。R<sup>30</sup>は炭素数1～5のアルキレン基を示す。R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>及びR<sup>33</sup>はそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。X<sup>-</sup>は前記と同じ意味を示す。]

式(14)及び(15)において、R<sup>29</sup>は炭素数7～21、特に炭素数11～18の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基が好ましい。R<sup>30</sup>はエチレン基、n-プロピレン基が好ましい。R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>及びR<sup>33</sup>はメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基が好ましい。X<sup>-</sup>の具体例としては、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>等のハロゲンイオン、炭素数1～5のアルキルサルフェートイオン(CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>等)、アルキル炭酸イオン(CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>)等を挙げることができ、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub><sup>-</sup>が好ましい。

式(1)で表される第4級アンモニウム塩の中で、さらに好ましいものは、R<sup>1</sup>が炭素数12～22の直鎖アルキル基もしくはアルケニル基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が炭素数1～3のアルキル基であるモノ長鎖アルキル4級アンモニウム塩、一般式(11)で表される炭素数8～16で分岐鎖率10～50モル%のアルキル基を有する、ジアルキル4級アンモニウム塩であり、特に好ましくは、R<sup>1</sup>が炭素数12～22の直鎖アルキル基もしくはアルケニル基、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が炭素数1～3のアルキル基であるモノ長鎖アルキル4級アンモニウム塩である。

式(2)で表される第3級アミンにおいて、R<sup>5</sup>は総炭素数8～26の、-O-、-CONH-、-OCO-もしくは-COO-で表される官能基で分断又は-OHで置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、R<sup>6</sup>は炭素数1～5のアルキル基、アルケニル基又はヒドロキシアルキル基が好ましく、2個のR<sup>6</sup>は同一でも異なっても良い。一般式(2)で表される第3級アミンの具体例としては、ジステアリルメチルアミン、ジオレイルメチルアミン、ジパルミトイルメチルアミン、ステアリルジメチルアミン、ステアリルジエチルアミン、ペヘニルジメチルアミン、ペヘニルジエチルアミン、オレイルジメチルアミン、パルミトイルジメチルアミン等を挙げることができる。

R<sup>5</sup>が総炭素数 8～35 の、—CONH—で分断されていてもよいアルキル基又はアルケニル基である化合物の例として、一般式 (16) で表されるアミドアミンが挙げられる。



(式中、R<sup>34</sup>は炭素数 16～22 のアルキル基又はアルケニル基、R<sup>35</sup>はそれぞれ炭素数 1～3 のアルキル基、q は 1～3 の数を示す。)

式 (16) で表されるアミドアミンの例として、ステアラミドプロピルジメチルアミン、ステアラミドプロピルジエチルアミン、ステアラミドエチルジエチルアミン、ステアラミドエチルジメチルアミン、パルミトアミドプロピルジメチルアミン、パルミトアミドプロピルジエチルアミン、パルミトアミドエチルジエチルアミン、パルミトアミドエチルジメチルアミン、ベヘンアミドプロピルジメチルアミン、ベヘンアミドプロピルジエチルアミン、ベヘンアミドエチルジエチルアミン、ベヘンアミドエチルジメチルアミン、アラキドアミドプロピルジメチルアミン、アラキドアミドプロピルジエチルアミン、アラキドアミドエチルジエチルアミン、アラキドアミドエチルジメチルアミン及びこれらの混合物が挙げられ、ステアラミドプロピルジメチルアミン、ステアラミドエチルジエチルアミン及びこれらの混合物が好ましい。

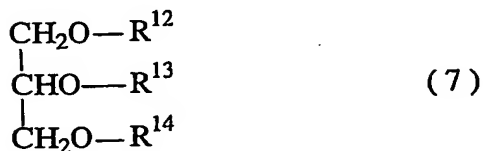
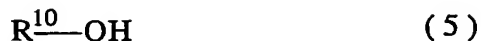
第 3 級アミン及びアミドアミンは pH により異なるが、塩として用いられる場合、有機酸及び／又は無機酸が添加される。例えば、リン酸、塩酸、酢酸、L-グルタミン酸、乳酸、リンゴ酸、コハク酸、フマル酸、酒石酸及びこれらの混合物があるが、L-グルタミン酸、乳酸、塩酸及びこれらの混合物が好ましい。

式 (2) 中、更に好ましくは、R<sup>5</sup>が炭素数 12～22 の直鎖アルキル基もしくはアルケニル基、R<sup>6</sup>が、それぞれ、炭素数 1～3 のアルキル基であるモノ長鎖アルキル 3 級アミン、及び式 (16) で表されるアミドアミンである。

これらの (B) 成分は、1 種又は 2 種以上を組合わせて用いることができ、本発明の毛髪化粧料中の (B) 成分の含有量は、毛髪のきしみ感を抑制し、濯ぎ時の毛髪の柔軟性や平滑性を向上させ、また良好な使用感を得る観点から、好ましくは 0.001～20 重量%、さらに好ましくは 0.005～15 重量%、特に好ましくは 0.1～10 重量%、最も好ましくは 0.1～5 重量%である。

#### [油剤]

本発明の毛髪化粧料には更に油剤を配合でき、べたつくことなくしっとり感をより高めることができるため好ましい。このような油剤としては、一般式 (5)、(6) 又は (7) で表される化合物群から選ばれる 1 種以上が好ましい。



[式中、 $R^{10}$ は炭素数12～30のアルキル基又はアルケニル基を示す。 $R^{11}$ は炭素数1～29のアルキル基又はアルケニル基を示す。 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及び $R^{14}$ は少なくとも1つは炭素数8～30のアシル基を示し、残余は水素原子を示す。]

これらの化合物としては、例えば炭素数12～30の飽和又は不飽和アルコール類；炭素数12～30の飽和又は不飽和脂肪酸；炭素数8～30の飽和又は不飽和脂肪酸残基を有するモノ、ジ又はトリグリセリド等が挙げられる。

炭素数12～30の飽和又は不飽和アルコール類としては、例えばn-ドデシルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ペヘニルアルコール、セリルアルコール、ミリシルアルコール、カラナービルアルコール、アラキンアルコール、オクチルドデシルアルコール等が挙げられる。また、これらのアルコール類と炭素数1～10の脂肪酸とのエステル類、例えば、2-エチルヘキサン酸セチル、リンゴ酸ジイソステアリル等をさらに添加することも好ましい。

炭素数12～30の飽和又は不飽和脂肪酸としては、ラウリン酸、ミリスチル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ペヘニン酸、セロチン酸、ヤシ油脂肪酸、オレイン酸、18-メチルエイコサン酸等が挙げられる。これらの脂肪酸と炭素数1～10のアルコール類とのエステル類、例えばミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル等を添加することも好ましい。

炭素数8～30の飽和又は不飽和脂肪酸残基を有するモノ、ジ又はトリグリセリドとしては、パルミチン酸モノグリセリド、ペヘニン酸モノグリセリド、ミリスチン酸モノグリセリド、イソステアリン酸モノグリセリド、イソステアリン酸ジグリセリド、デカン酸モノグリセリド、ラウリン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド、オレイン酸モノグリセリド、ミリスチン酸ジグリセリド、1-パルミトイル-オレイン酸グリセリド、ステアリン酸トリグリセリド等が挙げられる。

上記式(5)、(6)又は(7)で表される化合物中、式(5)で表されるものが、油性感が少なく、また水の硬度に影響されず好ましい。

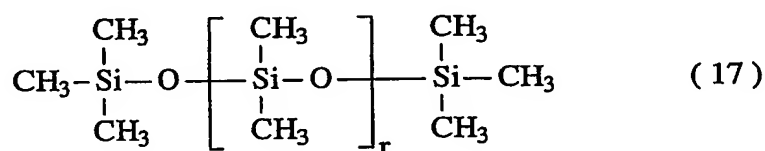
これらの油剤は、1種以上を用いることができ、本発明の毛髪化粧料中に0.01～30重量%、特に0.05～20重量%、更に0.1～10重量%配合すると、十分な効果が得られるとともに、使用感も良好であり好ましい。

## [その他の成分]

更に、本発明の毛髪化粧料には、乾燥後の平滑性を向上させるために、シリコーン類を添加することも好ましく、(A)成分との疎水的な相互作用により、吸着性が高く効果的である。

これらのシリコーン類には、例えば次の(i)～(xi)が挙げられる。

(i) 式(17)で表されるジメチルポリシロキサン



(式中、rは3～20000の数を示す。)

(ii) メチルフェニルポリシロキサン

(iii) アミノ変性シリコーン

式(3)で表される重合単位を有するが、ポリオキシアルキレン鎖は有しないタイプのアミノ変性シリコーンが好ましい。そのような例としては、SM8704C(トーレ・シリコーン株式会社製)やDC939(ダウ・コーニング株式会社製)等が挙げられる。

(iv) 脂肪酸変性ポリシロキサン

(v) アルコール変性シリコーン

(vi) 脂肪族アルコール変性ポリシロキサン

(vii) ポリエーテル変性シリコーン

(viii) エポキシ変性シリコーン

(ix) フッ素変性シリコーン

(x) 環状シリコーン

(xi) アルキル変性シリコーン。

これらのシリコーン類において、本発明の毛髪化粧料の場合には、上記(i)〔尚、式(17)中、rは仕上がり感の目的に応じて、3～20000まで選択できるが、軽い仕上りのタイプとしては100～1000が好ましい〕、(iii)、(vi)、(vii)及び(x)が好ましく、(i)が乾燥後の平滑性を向上させるために、更に好ましい。

本発明の毛髪化粧料中のシリコーン類の含有量は、シリコーン特有の感触を発揮させ、製品の良好な安定性の観点から、0.01～20重量%が好ましく、0.1～10重量%がより好ましい。

さらに、α-ヒドロキシ酸、β-ヒドロキシ酸、1,2-ジカルボン酸、1,3-ジカルボン酸、芳香族カルボン酸、アミノ酸、尿素、グアニジン、芳香族アルコール及び/又はこれらの塩から選ばれる1種以上が、本発明の毛髪化粧料中に含有していることが、毛髪のまとまり性が向上するため、好ましい。塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩、塩基性アミノ酸塩、(A)及び/又は(B)成分の塩等が挙げられ、(A)及び/又は(B)成分の塩

として毛髪化粧料中に存在することが、効果的である。

具体的には、例えばリンゴ酸、コハク酸、マレイン酸、サリチル酸、マロン酸、マンデル酸、乳酸、グリコール酸、又はこれらの塩、グリシン、尿素、フェニル尿素、シトルリン、チオ尿素、グアニジン、サリチル酸メチル、サリチル酸エチレングリコール、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。

このような化合物は、1種以上を用いることができ、本発明の毛髪化粧料中、0.1～50重量%、特に0.5～30重量%、更に0.5～20重量%含有するのが好ましい。

#### [毛髪化粧料]

本発明の毛髪化粧料中の(A)成分と(B)成分の配合割合は、(A)/(B)(重量比) = 10/1～1/10が好ましく、3/1～1/3が更に好ましい。また、(A)成分と油剤の割合は、乳化安定性の観点から、(A)/油剤(重量比) = 10/1～1/10が好ましく、1/1～1/10が更に好ましい。

本発明の毛髪化粧料のpHは、pH2.5～8が好ましく、3～7が更に好ましく、3～5が特に好ましい。

本発明の毛髪化粧料には、前記成分のほか、通常の毛髪化粧料に用いられる成分、例えば炭化水素、シリコーン油等の油分；グリセリン、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ポリエチレングリコール等の保湿剤；陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤；抗フケ剤、ビタミン類等の薬効剤；パラベン類等の防腐剤；カチオン化セルロース、カチオン化グアガム、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性高分子等の感触向上剤及び増粘剤；染料、顔料等の着色剤；グリコールエステル等のパール化剤；その他キレート剤、各種調合香料等を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。

本発明の毛髪化粧料は、通常の方法に従って製造することができ、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント、リンスインシャンプー、ヘアフォーム、ヘアジェル等とすることが好ましく、更にヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント等のアフターシャンプー剤、プレシャンプー剤とすることが更に好ましい。ここで、プレシャンプー剤とは、シャンプー前に、髪に均一に塗布して用いるコンディショニング剤で、その後、軽く水で濯いで、あるいは濯がずに直接、通常とおりシャンプーするものである。

本発明の毛髪化粧料で処理した毛髪は、水に濡れた状態、特に、流水中での毛髪の柔軟性及び平滑性に優れ、濯ぎ時に、きしまない。またキューティクルのリフトアップを抑制することが出来ることから、毛髪の損傷を予防・補修することができる。また、再シャンプー時に、シャンプーの泡立てからすすぎ終わりまでの全過程において、きしみ感を感じさせることなく、持続的な柔軟感及び平滑感を有している。本発明の(A)成分であるアミノ変性オルガノポリシロキサン鎖及びポリオキシアルキレン鎖を有するオルガノポリシロキサンは、化粧料中、溶解又は分散性が高く、毛髪表面へ比較的均一に付着することができる。また、この溶解又は分散性は、その構造と毛髪化粧料のpHにも依存し、pH2.5～8において特に良好となる。

#### [実施例]

例中の%は、特記しない限り重量%である。また実施例の各処方は全量を100重量%

とする。

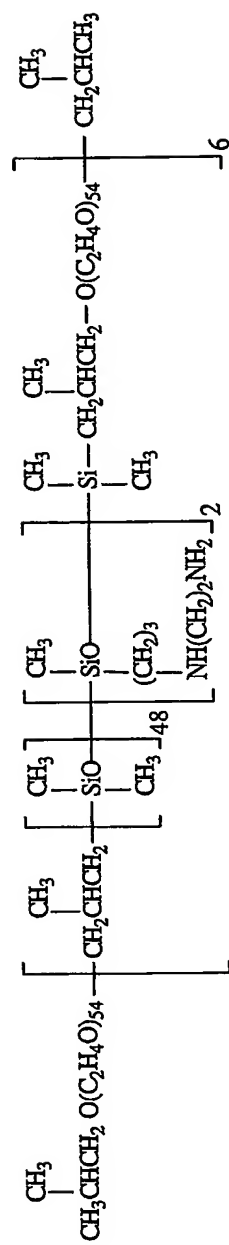
#### 実施例 1 および比較例 1 ～ 4

(A) 成分として、下記式で表される共重合体 1 ～ 5 及び F Z - 3 7 8 9 (日本ユニカー製、アミノ変性オルガノポリシロキサンーポリオキシアルキレンブロック共重合体) を用い表 1 に示す組成の本発明のヘアリンス剤を、また、(A) 成分を用いずに表 2 に示す組成の比較のヘアリンス剤を、常法により製造した。

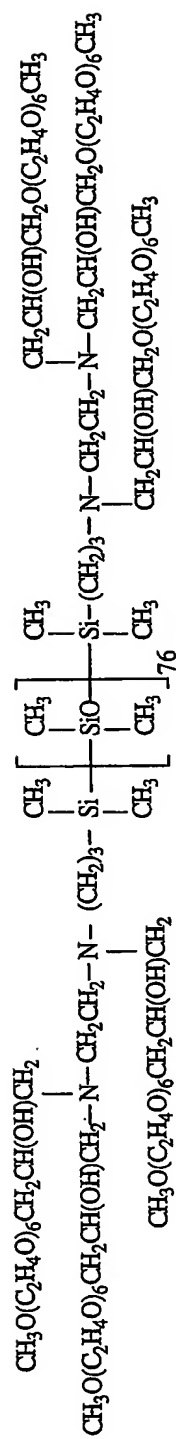




共重合体 4 :



共重合体 5 :



下記の標準シャンプー剤でシャンプーした後、モニターの頭髪を半分に分け、頭髪の片側に、上記で製造した本発明又は比較のヘアリンス剤、もう片側に下記の標準ヘアリンス剤を塗布し、濯ぎ時の流水中でのきしみ感、柔軟性及び平滑性を下記基準で評価した。その後、毛髪を乾燥させ、毛髪のまとまり易さと平滑性を下記基準で評価した。次に、毛髪を、下記の標準シャンプー剤で再シャンプーした時の濯ぎ時のきしみ感、柔軟性及び平滑性を下記基準で評価した。結果を表1及び2に示す。

また、本発明のリンス剤で、処理・乾燥後の毛髪を4本ずつ切り取り、下記の標準シャンプー剤の10倍希釈水溶液中に浸漬した状態を、デジタルマイクロスコープで、観察したところ、キューティクルリフトアップは見られなかった。一方、下記の標準ヘアリンス剤で処理・乾燥後の毛髪では、キューティクルリフトアップが見られた。

#### ＜標準シャンプー剤の処方＞

25%ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム液	62	%
(エチレンオキサイド平均付加モル数=2.5)		
ラウリン酸ジエタノールアミド	2.3	%
エデト酸2ナトリウム	0.1	%
安息香酸ナトリウム	0.5	%
塩化ナトリウム	0.8	%
75%リン酸	適量	
香料、メチルパラベン	適量	
精製水	バランス	
pH	6.5	

#### ＜標準ヘアリンス剤の処方＞

ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	2	%
セチルアルコール	3	%
プロピレングリコール	1	%
クエン酸	適量	
香料	適量	
メチルパラベン	適量	
精製水	バランス	
pH	4.8	

#### ＜評価基準＞

10人のモニターにより、下記の基準で評価した。

- ◎：標準ヘアリンス剤と比べて10人全員が効果があると評価した。
- ：標準ヘアリンス剤と比べて7～9人が効果があると評価した。
- △：標準ヘアリンス剤と比べて4～6人が効果があると評価した。
- ×：標準ヘアリンス剤と比べて3人以下が効果があると評価した。

【表1】

			本 発 明 品							
			1	2	3	4	5	6	7	8
ヘ ア リ ン ス 剤  (%)	A 成 分	FZ-3789								1
		共重合体1	1				5	10		
		共重合体2		3						
		共重合体3			1.5		1		10	
		共重合体4			0.5		1			
		共重合体5				5				
	B 成 分	ベヘニルトリメチルアンモニウム クロライド	3		1					
		ステアリルトリメチルアンモニウム クロライド		2	2		2			
		ジセチルジメチルアンモニウム クロライド					1			
		ベヘニルジメチルアミン				5		3		1
		ステアラミドプロピルジメチルアミン							3	2
	油 剤	セチルアルコール		4			1			1
		ステアリルアルコール			1		1		1	3
		ベヘニルアルコール	3		2	7	1	9	2	
	そ の 他 の 成 分	環状シリコーン5量体	3.5	3			3.5	3		
		ジメチルポリシロキサン (東芝シリコーン製:TSF451-10A)	0.7	0.7	1.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7
		ジメチルポリシロキサン (東芝シリコーン製:TSF451-50MA)	0.3	0.3	0.6	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3
		乳酸				3	3	3	3	2
		リンゴ酸			2	1	5	3		3
		クエン酸	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
		2-ナフタレンスルホン酸			1	1	0.5			
		プロピレングリコール	1	1	1	1	1.5	1.5	1	0.5
		香料	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
		メチルパラベン	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
		精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	pH		4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
評 価 結 果		リンス濯ぎ時のきしみ感の無さ	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎
		リンス濯ぎ時の柔軟性	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎
		リンス濯ぎ時の平滑性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
		乾燥後の髪のとまり易さ	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		乾燥後の髪の平滑性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		再シャンプー濯ぎ時のきしみ感の無さ	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎
		再シャンプー濯ぎ時の柔軟性	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎
		再シャンプー濯ぎ時の平滑性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎

【表2】

			比 較 品			
			1	2	3	4
ヘアリンス剤 (%)	B成分	ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド		3		
		ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	2			2
		ベヘニルジメチルアミン			3	
	油剤	セチルアルコール	1			3
		ステアリルアルコール	2			
		ベヘニルアルコール		3	6	
	その他の成分	ジメチルポリシロキサン (東芝シリコーン製:TSF451-10A)	3	2		
		アミノ変性ポリシロキサン (信越シリコーン製:KF-8002)		1		5
		ポリエーテル変性ポリシロキサン (東芝シリコーン製:TSF4452)			1	
		乳酸			3	
		クエン酸	適量	適量	適量	適量
		プロピレングリコール	1	1	1	1
		香料	適量	適量	適量	適量
		メチルパラベン	適量	適量	適量	適量
		精製水	バランス	バランス	バランス	バランス
	pH		4.8	4.8	4.8	4.8
評価結果		リンス濯ぎ時のきしみ感の無さ	△	×	△	×
		リンス濯ぎ時の柔軟性	△	○	×	△
		リンス濯ぎ時の平滑性	△	△	○	○
		乾燥後の髪のまとまり易さ	△	△	○	△
		乾燥後の髪の平滑性	○	○	△	○
		再シャンプー濯ぎ時のきしみ感の無さ	△	×	△	×
		再シャンプー濯ぎ時の柔軟性	△	△	×	△
		再シャンプー濯ぎ時の平滑性	△	△	△	○

## 実施例 2

下記組成のコンディショニングシャンプー剤を常法により製造した。

ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム (エチレンオキサイド平均付加モル数=2.5)	10.0%
ステアリルジメチルアミン	0.1%
セチルジメチルアミン	0.1%
セタノール	0.5%
アミノ変性ポリシロキサンーポリオキシアルキレンブロック共重合体 (日本ユニカー製; FZ-3789)	1.0%
ジメチルポリシロキサン (東芝シリコーン製; TSF451-10A)	0.7%
ジメチルポリシロキサン (東芝シリコーン製; TSF451-50MA)	0.3%
ラウリルジメチルアミンオキサイド	1.0%
ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン	1.0%
カチオン化セルロース	0.5%
プロピレングリコール	0.5%
エチレングリコールジステアレート	2.0%
50%クエン酸水溶液	適量
香料、メチルパラベン	適量
精製水	バランス
pH	3.5

このコンディショニングシャンプー剤は、泡立て時には強い柔軟感と平滑感を有し、濯ぎ時には全くきしみ感はなく、柔軟感と平滑感を示した。また、処理・乾燥後の毛髪を4本ずつ切り取り、実施例1と同様の標準シャンプー剤（以下プレーンシャンプー剤という）の10倍希釈水溶液中に浸漬し、デジタルマイクロスコプを用いて観察した結果、キューティクルリフトアップは全く観察されなかった。

## 実施例 3

下記組成のヘアトリートメント剤を常法により製造した。

ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド	8.0%
ベヘニルアルコール	7.0%
アミノ変性ポリシロキサンーポリオキシアルキレンブロック共重合体 (日本ユニカー製; FZ-3789)	5.0%
ジメチルポリシロキサン (東芝シリコーン製; TSF451-10A)	0.7%
ジメチルポリシロキサン (東芝シリコーン製; TSF451-50MA)	0.3%
モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン (エチレンオキサイド平均付加モル数=20)	0.5%
ベヘン酸	1.0%

ジプロピレングリコール  
グリセリン  
50%クエン酸水溶液  
香料、メチルパラベン  
精製水  
pH

6.0%  
10.0%  
適量  
適量  
バランス  
4.8

このヘアトリートメント剤は、塗布時には強い柔軟感と平滑感を有し、濯ぎ時には全くきしみ感はなく、柔軟感と平滑感を示した。さらに乾燥後、ブレーンシャンプー剤を使用すると、泡立てから濯ぎまで、まったくきしむことなく、柔軟感、平滑感が持続した。

また、処理・乾燥後の毛髪を4本ずつ切り取り、ブレーンシャンプー剤の10倍希釈水溶液中に浸漬し、デジタルマイクロスコープを用いて観察した結果、キューティクルリフトアップは全く観察されなかった。

#### 実施例4

下記組成のコンディショニングヘアフォームを常法により製造した。

##### <原液>

ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5%
セチルトリメチルアンモニウムクロライド	0.5%
サリチル酸	0.3%
カチオン化セルロース (UCC社製、ポリマーJR-400)	0.5%
モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン (15E0)	0.5%
アミノ変性ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロック共重合体	5.0%
(日本ユニカー製; FZ-3789)	
ジメチルポリシロキサン	0.7%
(東芝シリコーン製; TSF451-10A)	
ジメチルポリシロキサン	0.3%
(東芝シリコーン製; TSF451-50MA)	
ジグリセリン	5.0%
50%クエン酸水溶液	適量
2-エチルヘキサン酸セチル	2.0%
ローズマリーエキス	0.1%
エタノール	15.0%
ビタミンE	0.05%
香料	0.1%
精製水	バランス

##### <充填>

原液	90%
LPG	10%
pH	6.5

このコンディショニングヘアフォームは、塗布、乾燥後、ブレーンシャンプー剤を使用すると、泡立てから濯ぎまで、まったくきしむことなく、柔軟感、平滑感が持続した。

また、処理・乾燥後の毛髪を4本づつ切り取り、プレーンシャンプー剤の10倍希釈水溶液中に浸漬し、デジタルマイクロスコープを用いて観察した結果、キューティクルリフトアップは全く観察されなかった。

#### 実施例5

下記組成のヘアコンディショニングジェルを常法により製造した。

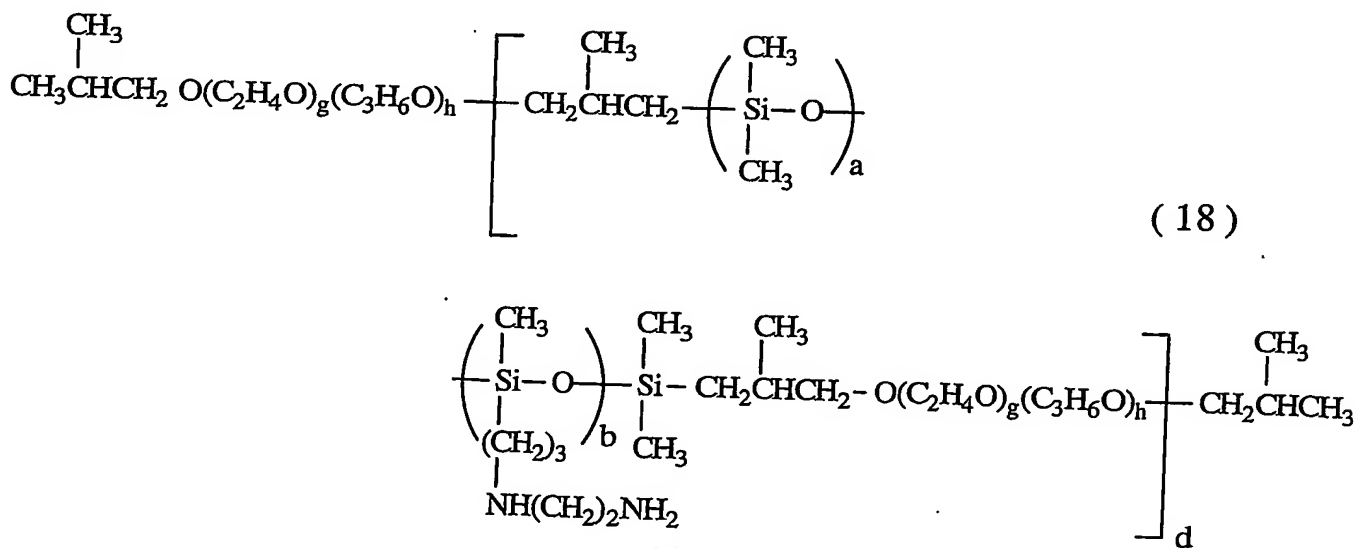
セチルトリメチルアンモニウムクロライド	5.0%
2-ナフタレンスルホン酸ナトリウム	2.0%
サリチル酸	0.3%
グリセリン	5.0%
オレイン酸モノグリセリド	0.2%
アミノ変性ポリシロキサン-ポリオキシアルキレンブロック共重合体 (日本ユニカー製; FZ-3789)	5.0%
ジメチルポリシロキサン (東芝シリコーン製; TSF451-10A)	0.7%
ジメチルポリシロキサン (東芝シリコーン製; TSF451-50MA)	0.3%
50%クエン酸水溶液	適量
香料	0.1%
精製水	バランス
pH	6.5

このヘアコンディショニングジェルは、塗布、乾燥後、プレーンシャンプー剤を使用すると、泡立てから濯ぎまで、まったくきしむことなく、柔軟感、平滑感が持続した。

また、処理・乾燥後の毛髪を4本づつ切り取り、プレーンシャンプー剤の10倍希釈水溶液中に浸漬し、デジタルマイクロスコープを用いて観察した結果、キューティクルリフトアップは全く観察されなかった。

#### 実施例6

式(18)



で表され、a, b, d, g, hが、表3に示す値を有するアミノ変性ポリシロキサンーポリオキシエチレンブロック共重合体6～8（以下単に共重合体6～8という）を用いて、下記組成のヘアリンス剤を常法により製造した。また、比較として、ブロック共重合体6～8を含有しないこと以外は同様の組成のヘアリンス剤を製造した。専門パネラー（1名）が、実施例1と同様の標準シャンプー剤でシャンプーした後、これらのヘアリンス剤を頭髮に塗布し、濯ぎ時のきしみ感の無さと柔軟性を下記基準で評価した。結果を表3に示す。

＜ヘアリンス剤組成＞

ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド	2. 0 %
ベヘニルアルコール	7. 0 %
共重合体6～8	5. 0 %
ジメチルポリシロキサン	0. 7 %
（東芝シリコーン製；TSF451-10A）	
ジメチルポリシロキサン	0. 3 %
（東芝シリコーン製；TSF451-50MA）	
ペヘン酸	1. 0 %
ジプロピレングリコール	6. 0 %
リンゴ酸	5. 0 %
50 %クエン酸水溶液	適量
香料、メチルパラベン	適量
精製水	バランス
pH	3. 0

＜評価基準＞

- ◎：濯ぎ時、毛髪のかすみ感はほとんど無い、毛髪が柔らかく感じる。  
 ○：濯ぎ時、毛髪のかすみ感は少し感じる、毛髪が少し軟らかく感じる。  
 △：濯ぎ時、毛髪のかすみ感を感じる、毛髪があまり軟らかく感じない。  
 ×：濯ぎ時、毛髪のかすみ感が強い、毛髪が軟らかく感じない。



表 3

	(A)成分	一般式(18)のブロック共重合体						濯ぎ時の評価結果	
		a	b	g	h	d	シロキサンブ ロックの割合 (重量%)	きしみ感 の無さ	柔軟性
本発 明品	共重合体6	11	1	17	0	24	46	◎	○
	共重合体7	20	2	17	0	24	56	◎	◎
	共重合体8	40	4	17	0	50	67	◎	◎
比較 品	無 し	—						△	×

## 実施例 7

下記組成のヘアリンス（アフターシャンプー）剤を、常法により製造した。

ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド 3. 0 %

（花王製；コータミンD 2 3 4 5 P）

ポリオキシエチレンラウリルエーテル（EO=4） 5. 0 %

（花王製；エマルゲン1 0 4 P）

イソステアリルグリセリルエーテル 2. 0 %

（花王製；ペネトールGE-I S）

ジメチルポリシロキサン 0. 1 %

（東芝シリコーン製；TSF 4 5 1-5 0 MA）

共重合体 8 0. 2 %

クエン酸 適量

香料、メチルパラベン 適量

水 バランス

pH 3. 0

このヘアリンス（アフターシャンプー）剤は、塗布時には強い柔軟感と平滑感を有し、濯ぎ時には全くきしみ感は無く、柔軟感と平滑感を示した。さらに乾燥後、実施例 1 と同様の標準シャンプー剤を使用すると、泡立てから濯ぎまで、まったくきしむことなく、柔軟感、平滑感が持続した。

また、処理・乾燥後の毛髪を 4 本ずつ切り取り、実施例 1 と同様の標準シャンプー剤の 1 0 倍希釈水溶液中に浸漬し、デジタルマイクロスコプを用いて観察した結果、キューティクルリフトアップは全く観察されなかった。

## 実施例 8

下記組成のプレシャンプー剤を、常法により製造した。

ヒドロキシエチルセルロース	1 %
(ダイセル化学工業製、HECダイセルSE-850K)	
ポリエチレングリコール	1 %
(ダウ・ケミカル日本製；ポリオックス WSR-N60K)	
共重合体 8	1 %
乳酸	適量
香料、メチルパラベン	適量
水	バランス
pH	3.0

このプレシャンプー剤は、濡らした髪に、塗布し、髪に均一に広げた後、実施例 1 と同様の標準シャンプー剤を使用してシャンプーしたところ、泡立てから濯ぎまで、きしむことなく、さらに毛髪の柔軟感、平滑感も得られた。

## 実施例 9 および比較例 5

実施例 1 と同様に、標準シャンプー剤とヘアリンス剤を製造し、洗髪し、試験評価した。但し、ヘアリンス剤の組成は表 4 の通りに処方して製造した。また、＜標準シャンプー処理⇒実施例又は比較例での処理⇒乾燥＞を 7 回、14 回繰り返した時の標準シャンプー使用時の感触評価を表 5 に示す。

表 4

	実施例 9	比較品 5
共重合体 8	1.00	
アミノ変性ポリシロキサン (信越シリコン製KF-8002)		1.00
ペヘニルトリメチルアンモニウムクロライド	1.00	1.00
ステアラミドプロピルジメチルアミン	0.50	0.50
ステアリルアルコール	1.00	1.00
ペヘニルアルコール	3.00	3.00
ジメチルポリシロキサン (1000万cs : 500cs = 30 : 70)	1.50	1.50
ベンジルオキシエタノール	0.50	0.50
ジプロピレングリコール	1.00	1.00
パルミチン酸イソプロピル	1.00	1.00
リンゴ酸	0.40	0.40
乳酸	適量	適量
香料・メチルパラベン	適量	適量
精製水	バランス	バランス
pH	3.50	3.50

表 5

	実施例 9		比較例 5	
	7 回時	14 回時	7 回時	14 回時
泡立て時の柔らかさ	○	◎	○	△
すすぎ時の柔らかさ	○	◎	○	△
すすぎ時のキシミ感の無さ	○	○	×	×

上記の通り、本実施例は繰り返しかえし処理によっても、徐々に洗髪時の毛髪に好感触を与え、過剰の残留に起因する毛髪のペタツキや指通りの悪さを生じなかった。

#### 評価方法

25 cm 20 g トレスに標準シャンプー 1 g を塗布して、30 秒間泡立て、30 秒間濯ぐ。この後本発明品及び比較品のリンスを 1 g 塗布して、30 秒間濯いだ。その後乾燥させた。これを 7 回、14 回繰り返した。パネラー 5 名により以下の評価基準を基に官能評価を行い、評価点の平均より判定を行った。

#### 泡立て時の柔らかさ

- |               |                      |
|---------------|----------------------|
| 4 : 非常に柔らかい   | ◎ : 平均 3.0 以下 4.0 以下 |
| 3 : やや柔らかい    | ○ : 平均 2.0 以上 3 未満   |
| 2 : 柔らかい      | △ : 平均 1.0 以上 2 以下   |
| 1 : あまり柔らかくない | × : 0 以上 1.0 未満      |
| 0 : 柔らかくない    |                      |

#### 濯ぐ時の柔らかさ

- 4 : 非常に柔らかい
- 3 : やや柔らかい
- 2 : 柔らかい
- 1 : あまり柔らかくない

0 : 柔らかくない

すすぎ時のキシミ感の無さ

4 : きしまない

3 : ほとんどきしまない

2 : あまりきしまない

1 : ややきしむ

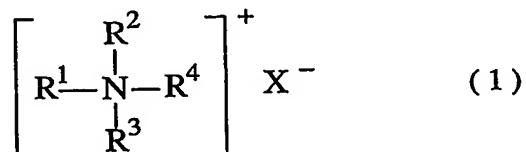
0 : かなりきしむ

## 請求の範囲

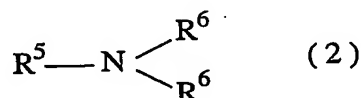
## 1. 下記 (A) 及び (B) 成分を含有する毛髪化粧料。

(A) アミノ変性オルガノポリシロキサン鎖及びポリオキシアルキレン鎖を有する、オルガノポリシロキサン。

(B) 式 (1) 又は (2) で表される化合物群から選ばれる 1 種以上の陽イオン界面活性剤。

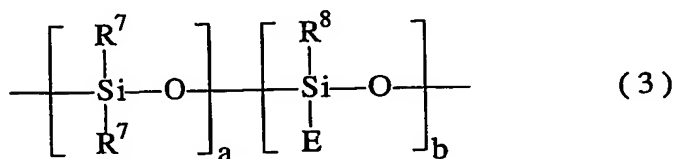


[式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は少なくとも1個は総炭素数8～35の、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ もしくは $-\text{COO}-$ で表される官能基で分断又は $-\text{OH}$ で置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、アルケニル基、あるいは脂肪族アシルオキシ（ポリエトキシ）エチル基を示し、残余は炭素数1～5のアルキル基もしくはヒドロキシアルキル基、又は合計付加モル数10以下のポリオキシエチレン基を示す。 $\text{X}^-$ はハロゲンイオン又は有機アニオンを示す。]



[式中、 $\text{R}^5$ は総炭素数8～35の、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OCO}-$ もしくは $-\text{COO}-$ で表される官能基で分断又は $-\text{OH}$ で置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基を示す。 $\text{R}^6$ は炭素数1～22のアルキル基、アルケニル基又はヒドロキシアルキル基を示し、2個の $\text{R}^6$ は同一でも異なってもよい。]

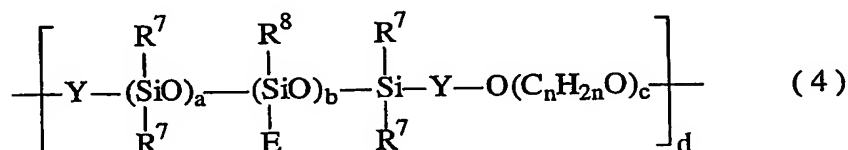
## 2. アミノ変性オルガノポリシロキサン鎖が、式 (3) で表される重合単位を有している請求項1記載の毛髪化粧料。



[式中、 $R^7$ は、水素原子又は炭素数1～6の1価の炭化水素基を示す。 $R^8$ は $R^7$ 又はEのいずれかを示す。Eは $-R^9-Z$ （ここで $R^9$ は直接結合手又は炭素数1～20の2価の炭化水素基を示し、Zは1～3級アミノ基含有基又はアンモニウム基含有基を示す。）で表される反応性官能基を示す。aは2以上の数を示す。bは1以上の数を示す。尚、複数個の $R^7$ 、 $R^8$ 及びEは同一でも異なっても良い。]

3. (A)成分が、アミノ変性オルガノポリシロキサン鎖とポリオキシアルキレン鎖とのブロック共重合体である請求項1又は2記載の毛髪化粧料。

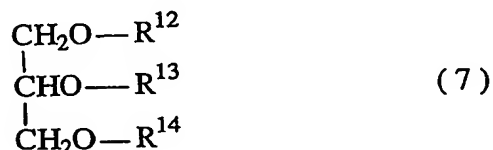
4. (A)成分が、一般式(4)で表される重合単位を有している請求項1～3のいずれかの項記載の毛髪化粧料。



[式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、E、a及びbは前記と同じ意味を示す。nは2～10の数を示し、c個のnは同一でも異なっても良い。cは4以上の数を示す。dは2以上の数を示す。Yは炭素-珪素原子によって、隣接珪素原子に、酸素原子によってポリオキシアルキレンブロック鎖に結合している2価の有機基を示す。]

5. シロキサンプロックの割合が、ブロック共重合体全体の25～97重量%である請求項4記載の毛髪化粧料。

6. 更に、式(5)、(6)又は(7)で表される化合物群から選ばれる1種以上の油剤を含有する請求項1～5のいずれかの項記載の毛髪化粧料。



[式中、 $R^{10}$ は炭素数12～30のアルキル基又はアルケニル基を示す。 $R^{11}$ は炭素数1

1～29のアルキル基又はアルケニル基を示す。R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>及びR<sup>14</sup>は少なくとも1つは炭素数8～30のアシル基を示し、残余は水素原子を示す。]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/02/05920

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/06, 7/075, 7/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> A61K7/06, 7/075, 7/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2002-179535 A (Nippon Unicor Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Full text; particularly, Claim 6; Par. Nos. [0009], [0044]; examples 1 to 7 (Family: none)	1-6
X Y	JP 9-194335 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 July, 1997 (29.07.97), Full text; particularly, Claims 1, 2; examples 3, 4 (Family: none)	1, 2 6
Y	JP 9-151119 A (Nippon Unicor Co., Ltd.), 10 June, 1997 (10.06.97), Full text; particularly, Claim 1; example 13 (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
12 August, 2002 (12.08.02)

Date of mailing of the international search report  
03 September, 2002 (03.09.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT 02/05920

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 78597 A2 (Toray Silicone Co., Ltd.), 11 June, 1983 (11.06.83), Full text; particularly, example 1 & JP 58-74602 A	1-6
Y	JP 2001-513534 A (L'Oreal), 04 September, 2001 (04.09.01), Full text; particularly, Claim 2; table 1A; Par. No. [0069] & WO 99/09939 A	1-6
Y	Toshio TANAKA, "Keshohin Kagaku (6th edition)", Japan Hair Science Association, 1981, pages 130, 131, full text; particularly, page 130, line 6 to page 131, line 13	1-6
Y	Toshio TANAKA, "Keshohin Kagaku (6th edition)", Japan Hair Science Association, 1981, pages 309, 310, full text; particularly, page 309, line 25 to page 310, line 7	6

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> A61K7/06, 7/075, 7/08

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> A61K7/06, 7/075, 7/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)  
REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	JP 2002-179535 A(日本ユニカー株式会社)2002.06.26, 全文, 特に請求項6, 段落番号【0009】, 【0044】, 実施例1-7 (ファミリーなし)	1-6
X Y	JP 9-194335 A(信越化学工業株式会社)1997.07.29, 全文, 特に請求項1, 2, 実施例3, 4 (ファミリーなし)	1, 2 6
Y	JP 9-151119 A(日本ユニカー株式会社)1997.06.10, 全文, 特に請求項1, 実施例13 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.08.02

国際調査報告の発送日

03.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中木 亜希



4C

2938

電話番号 03-3581-1101 内線 3451

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 78597 A2(TORAY SILICONE COMPANY LIMITED)1983.06.11, 全文, 特に実施例1 & JP 58-74602 A	1-6
Y	JP 2001-513534 A(ロレアル)2001.09.04, 全文, 特に請求項2, 表1 A, 段落番号【0069】& WO 99/09939 A	1-6
Y	田中健夫, 化粧品科学 (第6版), 社団法人日本毛髪科学協会, 1981, pp130, 131, 全文, 特に第130頁第6行-第131頁第13行	1-6
Y	田中健夫, 化粧品科学 (第6版), 社団法人日本毛髪科学協会, 1981, pp309, 310, 全文, 特に第309頁第25行-第310頁第7行	6

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**